



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08054656 A**(43) Date of publication of application: **27.02.96**

(51) Int. Cl.

G02F 1/35
C01B 35/12
C30B 29/22
G02B 1/02
// C30B 1/10
C30B 9/06

(21) Application number: **07111087**(22) Date of filing: **13.04.95**(30) Priority: **15.04.94 CN 94 94103759**

(71) Applicant: **CHIYONKUO KESHIYUEYUAN FU**
CHIAN UCHICHIEKOU
YANCHIUSUO

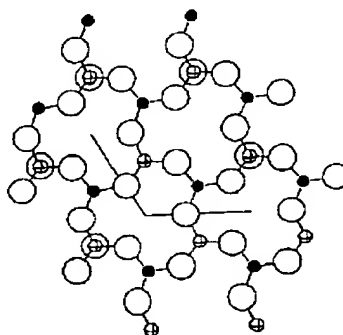
(72) Inventor: **CHEN CHUANGTIAN**
WU BAICHANG
WANG YEBIN
ZENG WENRONG
YU LINHUA
ZOU QUN

(54) NONLINEAR OPTICAL CRYSTAL**(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a nonlinear optical crystal strontium beryllatoborate (SBBO) of the entirely new type, assured of or improved in the advantages of BBO related to SHG.

CONSTITUTION: This strontium beryllatoborate nonlinear optical crystal is strontium beryllatoborate which is a nonlinear optical crystal. The compsn. formula thereof is $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ and its space group is $P-6_3(C_6^6)$, its point group is C_6 and its unit lattice is $a=4.663(3)\text{\AA}$, $c=15.332(7)\text{\AA}$, $z=2$. The volume of the unit lattice is $v=283.3\text{\AA}^3$. The crystal belongs to crystals of having a negative optical axis, has hardness of about 7 in Mohs hardness, has a m.p. of 1400°C , is free from deliquescent property in the atm. air and has improved mechanical properties.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

**SBBO**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-54656

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 5			
C 0 1 B 35/12		B		
C 3 0 B 29/22		C 9261-4G		
G 0 2 B 1/02				
// C 3 0 B 1/10				

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-111087

(22)出願日 平成7年(1995)4月13日

(31)優先権主張番号 9 4 1 0 3 7 5 9 : 2

(32)優先日 1994年4月15日

(33)優先権主張国 中国 (CN)

(71)出願人 595066216
 チョンクオ ケシュエユアン フチアン
 ウチチェコウ ヤンチウスオ
 中華人民共和国, フチアンシェン, フチ
 ヲウ シ, クロウ ク, シャントウチャオ
 123ハオ

(72)発明者 チェン チュアン ティアン
 中華人民共和国, フチアン シェン, フチ
 ヲウ シ, クロウ ク, シャントウチャオ
 123 ハオ

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

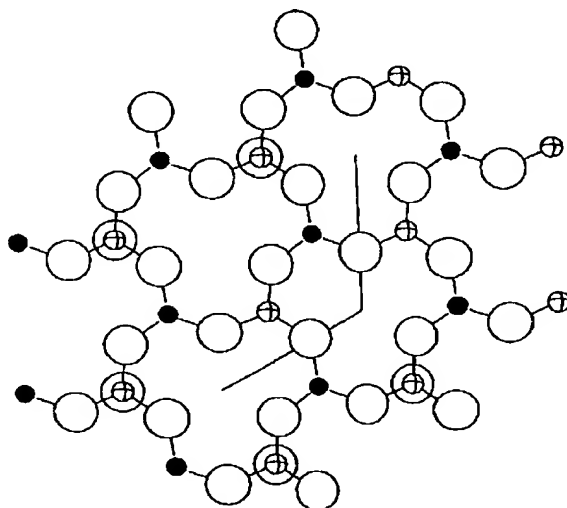
(54)【発明の名称】 非線型光学結晶

(57)【要約】

【目的】 全く新しいタイプの非線型光学結晶ストロンチウムベリラトボレートを提供する。

【構成】 非線型光学結晶であるストロンチウムベリラトボレートであって、組成式が $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ であり、空間群が $P-6_3(C_6)$ 、点群が C_6 、単位格子が $a = 4.663(3) \text{ \AA}$ 、 $c = 15.311(7) \text{ \AA}$ 、 $z = 2$ 、単位格子の体積が $v = 283.3 \text{ \AA}^3$ であり、負の光軸の結晶に属し、硬さがモース硬度約7、融点が 1400°C であり、大気中で潮解性が無く、向上した機械的性質を有することを特徴とするストロンチウムベリラトボレート非線型光学結晶。

SBBO



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非線型光学結晶であるストロンチウムベリラトボレートであって、組成式が $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ であり、空間群が $P-6_3(C_3)$ 、点群が C_3 、単位格子が $a = 4.663(3) \text{ \AA}$ 、 $c = 15.311$

$(7) \text{ \AA}$ 、 $z = 2$ 、単位格子の体積が $v = 283.3 \text{ \AA}^3$ であり、負の光軸の結晶に属し、硬さがモース硬度約 7、融点が 1400°C であり、大気中で潮解性が無く、向上した機械的性質を有することを特徴とするストロンチウムベリラトボレート非線型光学結晶。

【請求項 2】 フラックス法により SrBe_2O_4 、 NaF その他のフッ化物をフラックス溶媒として用いて成長させた寸法が大きく光学品質の優れたストロンチウムベリラトボレート単結晶であることを特徴とするストロンチウムベリラトボレート非線型光学結晶。

【請求項 3】 少なくとも 1800 nm から 200 nm の SHG 出力を生成でき、すなわち $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ のレーザービームについて SHG からの調和波出力が 4 次調和発生が得られ、もしくは 2 倍、3 倍、および 4 倍の周波数で調和出力が可能であることを特徴とするストロンチウムベリラトボレート非線型光学結晶。

【請求項 4】 真空 UV 領域におけるように 200 nm より短い波長の調和波出力を生成できることを特徴とする請求項 3 記載のストロンチウムベリラトボレート非線型光学結晶。

【請求項 5】 その調和発生装置、光パラメトリックおよび増幅装置および UV 領域での光導波装置に用いることができることを特徴とする請求項 3 記載のストロンチウムベリラトボレート非線型光学結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新しいタイプの光電材料 (optico-electronic material) であり、全く新しい非線型光学 (NLO) 結晶ストロンチウムベリラトボレート $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (strontium beryllatoborate: 略称 SBB0) に関する。いわゆる NLO 効果は、図 1 に示したように、レーザービームの偏光方向と入射方向を制御して結晶内を通したときに、レーザービームの周波数が変わる効果のことである。

【0002】

【従来の技術】 従来、紫外線 NLO (UVNLO) 材料のうちの 2 種類の結晶があって、一つは $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (C.T. Chen, B.C. Wu et al. Sci. Sin. B28, 234 (1985)) であり、もう一つは $\text{KBBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (略称 KBBF) (C.T. Chen, B.C. Wu et al. Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and applications, MA7-1/19 Aug. 17-21, 1992, Hawaii, USA) であり、どちらも Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences の C.T. Chen 教授の研究グループによって発明され発展させられたもの

である。BBO 結晶は基本構造として平面的な B_3O_6 基を持っており、したがってこの基の価電子軌道内に非対称の共役 π 軌道 (conjugate π orbital of non-symmetry) があり、それがこの基の高いミクロ的な 2 次磁化率 (microscopic second-order susceptibility) を持つ構造的な原因となっている。一方、この基は、BBO が非常に高いマクロ的な NLO 効果を持つような形で、この結晶内での空間方位を持っている。すなわち、BBO の主なマクロ的な NLO 効果を表す d_{zz} 係数は $2.7 \text{ pm} / \text{v}$ 以下であり、この値は現在までに発見されている紫外線 NLO 結晶中で最高の値である。しかし、BBO には UVNLO 結晶として欠点がある。そのうちで主な欠点は下記のとおりである。

【0003】 (1) この基のバンドギャップが狭すぎるため、この結晶の吸収端がスペクトルの IR (赤外線) 側にシフトしており、約 189 nm にまで達している。そのため、 $200 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ の範囲の調和発生出力 (harmonic generation output) を生成するために BBO を用いた場合、可視光範囲で用いた場合に比べて吸収係数 (absorption factor) が非常に高くなる。これが、この結晶を基本的な光学的入力で 4 次調和発生 (fourth harmonic generation) を生成するために用いたときに劣化し易い理由である。また、4 倍周波数 (quadruple frequency) の部分吸収によって、光の照射を受けた結晶領域の温度上昇が不均一になるため、屈折率が局部的に変わり、調和発生出力の光学的品質が大きく低下する。

【0004】 (2) 上記のように吸収端に限界があるため、 193 nm より短波長の調和発生出力を生成するために用いることができない。

(3) BBO の複屈折率は $\Delta n \approx 0.12$ であり、これは B_3O_6 基の平面的な構造が結晶格子内で孤立的に配置されていることとも関係している。BBO の複屈折率がこのように大きいため、4 倍周波数の受入角度が小さすぎて ($\Delta \theta = 0.45 \text{ mrad}$) デバイス用途には適さない。

【0005】 前出のハワイでの会議における本発明者の論文で指摘したように、BBO の上記欠点は活性 NLO 基 B_3O_6 を BO_3 で置き換えることにより克服することができる。更に上記論文で指摘したように、 BO_3 との化合物が基本構造単位としてそのまま存在し、吸収端がスペクトルの比較的青側 $150 \text{ nm} \sim 160 \text{ nm}$ にシフトするなら、 BO_3 の 3 つの酸素端 (oxygen terminal s) が同時に原子間でブリッジしているはずである。更に、このような化合物は複屈折率を低下でき、結晶の受入角度 (acceptance angle) を大きくするのに好都合である。これら理論的な考察に基づいて、本発明者が開発に成功した新しいタイプの UVNLO 結晶 $\text{KBBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) は、吸収端が 155 nm に達し、複屈折率が約 0.7 まで低下し、位相整合範囲が 185 nm まで拡張しているので、KBBF はこれら 3 つの特性上

理想的なことが明白である。しかし KBBF は、結晶格子層の晶癖性が非常に強いので、成長させるのが非常に困難であることが分かった。またこれに関連して、結晶の外観が雲母に似ており、格子の (001) 面で著しい劈開性がある。これらの理由で、KBBF は実用的な NLO 結晶として用いることは非常に困難である。

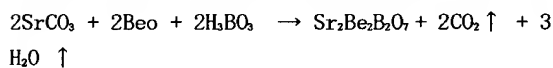
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、BBO および KBBF の欠点をいずれも解決し、SHG に関する BBO の利点を確保もしくは向上させた新規な NLO 結晶を提供することである。本発明は、真空 UV 用途の NLO 結晶の発展に新たな進路を開くものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】結晶の NLO 効果についての陰イオン基理論 (Anionic Group Theory: C. T. Chen, Y. Wu, and R. Li et al., Rev. Chem., Vol. 8, 65 (1989)) および上記の考察に基づけば、B₂O₃ 基が KBBF と同様に 3 つの酸素端が B₂O₃ 基間またはたの基との間で共有される共通平面配置 (co-planar arrangement) を含んでおり且つ共有結合が層間の相互作用を強化して KBBF の層晶癖に打ち勝てば、B₂O₃ 基は基本構造単位として適していることが示唆される。そこで本発明者は全く新しいボロン-ベリリウム化合物を設計し合成した上、従来より大きいサイズで光学的品質の高い結晶を成長させることに成功した。これを全く新たな NLO 結晶 ストロンチウムベリラトボレートと呼び、化学式は Sr₂Be₂B₂O₇ であり、略称を SBBO とする。構造決定を行った結果、図 3 に示すように SBBO の構造特性は、全ての設計項目で完全に満足されるものであった。すなわち、B₂O₃ 基が BeO₄ 基と一緒に共通平面の形で配列され (B₂O₃BeO₄)_n 層を構成しており、酸素端を除去され、付加的な酸素原子が 2 つの最近接層間でブリッジされたベリリウム原子の第 4 配位となっている。

【0008】SBBO 化合物は下記の固相化学反応により合成される (合成技術の詳細は実施例 1 を参照)。



上記反応により得られた粉末サンプルの SHG 測定を行った結果、KDP の粉末サンプルより SHG 効果が 3 ~ 4 倍大きいことが分かった。本発明者は更に、SrB₂O₄、Na およびその他のフッ化物をフラックス溶媒として用いた SBBO 結晶成長用の引き上げ法高温フラックスと、容器として白金坩堝と、加熱用に抵抗炉と、温度制御に DWK-702 とをそれぞれ選択した。この方法により、本発明者は SBBO の単結晶を成長させることに成功した。単結晶の構造決定結果は、空間群 P6₃/C₂(²) (点群: C₆)、単位格子: a = 4.663 (3) Å, c = 15.311 (7) Å, z = 2, V = 283.3 Å³ であり、結晶構造を図 2 および図 3 に示す。図から

明らかのように、SBBO 結晶格子には下記の 2 つの主な構造的特性がある。

【0009】(1) B₂O₃ 基と BeO₄ 基から成るネットワーク層構造があつて、結晶の x y 面に沿って全体に広がっている。B₂O₃ 基の原子と BeO₄ 基の BeO₄ 原子とがほぼ共通平面の形で配列している。このようにして B₂O₃ の 3 つの酸素端が最近接のベリリウム原子とブリッジされた状態になっている。このことは、KBBF と似た層構造を確保し、それにより結晶の SHG 効果を高く確保し、吸収端を約 150 ~ 160 nm に向けて拡張するために本発明者が企図した基の状態の必要事項を基本的に満たしている。

【0010】(2) 各一对の層内で酸素原子がブリッジされており、これら酸素原子はベリリウムの層外配位に属する。このことは、結晶の層晶癖を強くせず良好な機械的性質を確保するという本発明者の企図するもう一つの必要事項を満たしている。た。理論的に予測された SBBO の NLO 特性は光学実験測定により十分確認された。UV 側の切断波長は λ = 155 nm である。負の光軸を持つ結晶であり、レーザーの波長が λ = 589.3 Å のときの複屈折率は 0.06 である。SBBO は点群が C₆ であるので、決定の必要があるのは一つの SHG 効果 d_{zz} のみである。SBBO について実効 SHG 係数 d_{eff} の式は、d_{eff} = d_{zz} cos θ sin 3 φ で表される。ここで θ は、光軸 (すなわち結晶の 3 回対称軸の z 軸) とレーザー入射方向とが成す角度である。本発明者は予め、位相整合法 (phase-matching method) による d_{eff} の測定と、基準値としての BBO 結晶の d_{zz} の測定を行っていた。その結果は、d_{zz} = (1 ~ 1.22) × d_{zz}(BBO) であった。更に本発明者は、SBBO の位相整合範囲を測定した結果、SBBO が少なくとも 1800 nm ~ 200 nm の範囲で SHG 出力を生成し得ることが分かった。更に、SBBO は形さがモース硬度約 7、融点が 1400 °C より高温であり、潮解性が無く、機械的性質が向上している。

【0011】SBBO 結晶の最も重要な利点を下記にまとめた。

(1) KBBF と比較して、強い層晶癖が大幅に解消しており、明瞭な劈開面が無く、機械的性質が向上している。

(2) SBBO 格子内の活性基 B₂O₃ の密度は、KBBF 内での密度の 2 倍であり、そのため SHG 係数が KBBF の約 2 倍である。

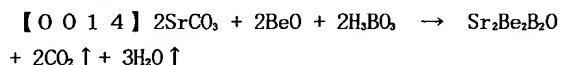
【0012】(3) その他、吸収端、複屈折率、位相整合性等の多くの NLO 特性における BBO の欠点を解消しながら、BBO と同等の SHG 係数を確保している。したがって、SBBO 結晶は広範な NLO 用途に適用できると見込まれる。BBO と置き換えられる可能性のある用途は非常に多く、例えばデータ記録、高密度半導体装置製造用のサブミクロンのフォトリソグラフィ、分子

の切り継ぎ (molecule splicing)、レーザー分光器、調和発生装置、および光学的パラメータ増幅器等がある。また特に真空UV範囲でのNLO用途に道を開く。

【0013】

【実施例】以下に本発明による典型的な3実施例を説明する。

【実施例1】SBBOの合成において、温度950℃での焼結による固相反応を用いた。化学反応式は下記のとおりである。



化学物質の純度および生成物の製造者は下記のとおりであった。

SrCO₃: Ar, Beijing Chemical Plant, 純度: >99.0%

BeO: Ar, The Shanghai Xi-zhi Chemical Plant, 純度: >99.5%

H₃BO₃: Ar, The Yun-ling Chemical Plant, 純度: >99.5%

反応に用いた3種類の化学物質の量は下記のとおりであった。

【0015】

SrCO₃: 29.53g (0.2mol)

BeO: 5.00g (0.2mol)

H₃BO₃: 12.37g (0.2mol)

反応の手順は下記のとおりであった。SrCO₃ (29.53g)、BeO (5.00g)、およびH₃BO₃ (12.37g)を正確にモル比1:1:1で作業室内で乳鉢に入れて注意深く混合攪拌した。次に、攪拌した均一な混合物をφ60×60mmの坩堝内に入れ、装入後、ボウルでしっかりと押し詰めた。この坩堝をカバーした後、炉内に入れてゆっくりと950℃に加熱し、2日間焼結を行った。冷却後、坩堝から出したサンプルは非常に締まりがなく (loose)であり、これを再び乳鉢に入れて攪拌した後、坩堝内に戻した。これを再び炉内に入れてまた950℃で2日間焼結した。この処理をしたサンプルはしっかりと締まった状態のSBBO生成物であった。この生成物のX線粉末回折スペクトルを図4に示す。

【実施例2】SBBOの単結晶の成長にフラックス法を用いた。本発明者が製作した抵抗炉をDWK-702で制御した。処理手順は下記のとおりであった。

【0016】分析純度のNaFと本発明者が合成したSr₂B₂O₄をフラックスとして選択した。これらを上記で得たSBBO生成物と一緒に処理した。モル比は、Na:SrB₂O₄:SBBO=0.55:0.45:0.45×35/65とした。処理後のサンプルを40×40mmの坩堝容器に入れ、本発明者製作の成長炉内に入れて温度を1000℃まで上げて出発材料を熔融させ、サーモスタットで約1時間保持した。温度を10℃

／日の降下速度で800℃まで下げた後、7×5×3mm³のSBBO単結晶が得られた。

【実施例3】SBBO単結晶をSHG用に適用した。その典型的な方法を図1に示す。図示のように、レーザー

(1)がある波長を持つレーザー光基本波を発生する。発生したレーザービームの偏光方向を1/2λ板(4)で変調して結晶の軸と平行にする。このようにして、入射方向を結晶のc軸に対して角度θ(いわゆる位相整合角)にして基本波光をSBBO中に送り込む。位相整合角の値はレーザービームの波長によって決まる。例えば、レーザーがλ=1.06μmの場合、SBBOの位相整合角はθ=20°である。レーザービームがSBBO結晶(7)を通過すると、SBBO結晶から出現する光ビームは、周波数がそれぞれωと2ωである基本波光と2次調和発生出力とを同時に含んでいる。分散プリズムにより純化したSHG出力が得られる。

【0017】上記実施例はSBBOをNLOに用いた最も単純な例に過ぎない。SBBO結晶は合計周波数または差周波数の出力を生成するために用いることもできる。周波数がωと2ωの2つのレーザービームを、ある偏光方向および入射方向にしてSBBO結晶に通すと、周波数がω₁+ω₂と、周波数がω₁-ω₂である2種類の光ビームを得ることができる。また、ポンピングしたレーザー光をSBBO結晶に通すと、光パラメトリック共振器と光パラメトリック増幅器を用いれば、周波数が連続的に変調されたレーザービームを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】SBBOをSHG結晶として用いる典型的な配置を示す。(1)レーザー、(2)~(3)鏡、(4)1/2λ板、(5)~(6)レンズ、(7)SBBO結晶(aおよびbは結晶軸の一つ、θは位相整合の角度)、(8)分散プリズム(ωおよび2ωはそれぞれ基本周波数およびSHG周波数)。

【図2】SBBOの結晶構造を示す。SBBOの層配置を示すx軸に沿った投影図である。図中、●はカチオンB³⁺、○はアニオンO²⁻、○に×を入れたものはカチオンB²⁺である。

【図3】SBBOの結晶構造を示す。(B₃B₂O₄)_∞↓の共通ネットワーク層のz軸に沿った投影図である。図中、●はカチオンB³⁺、○はアニオンO²⁻、○に×を入れたものはカチオンB²⁺である。

【図4】固相合成によるSBBO粉末のX線回折スペクトルを示す。

【図5】SBBO単結晶粉末のX線回折スペクトルを示す。

【符号の説明】

1…レーザー

2、3…鏡

4…1/2λ板

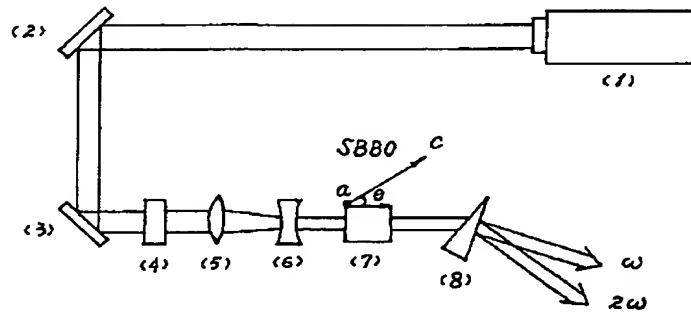
5、6…レンズ

7…SBB0結晶（ a および b は結晶軸の一つ、 θ は位相整合の角度）

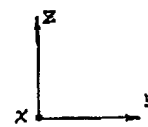
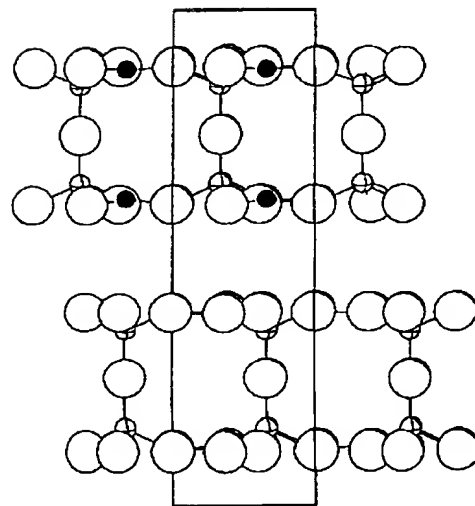
* 8…分散プリズム（ ω および 2ω はそれぞれ基本周波数およびSHG周波数）

*

【図1】

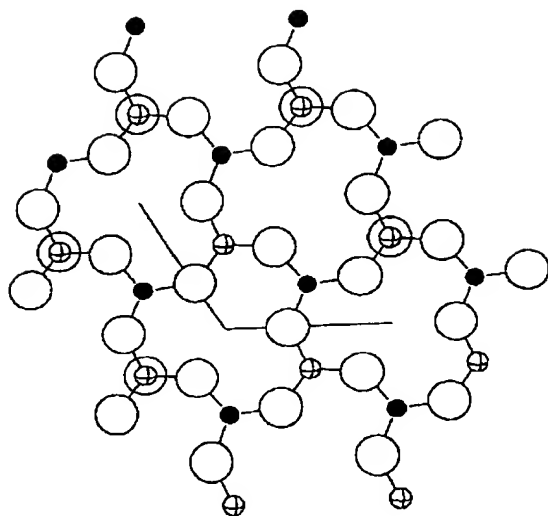


【図2】



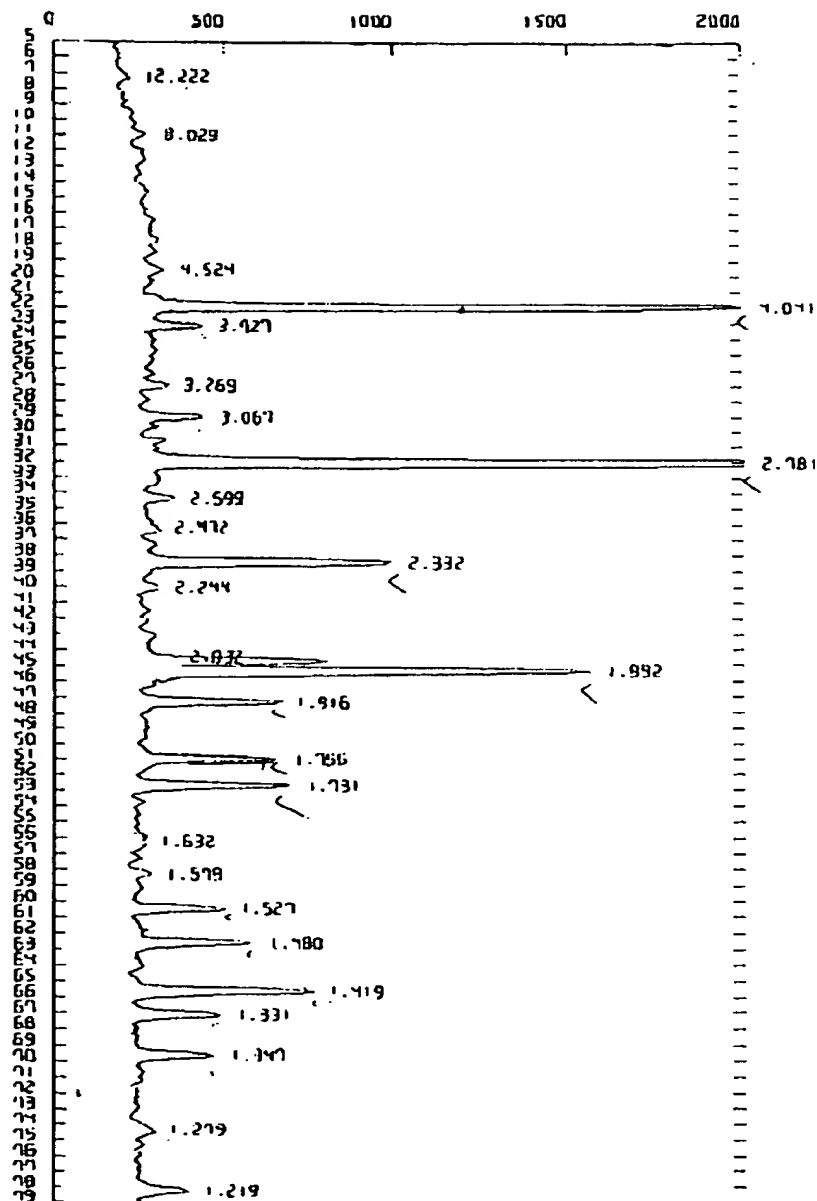
SBB0

【図 3】

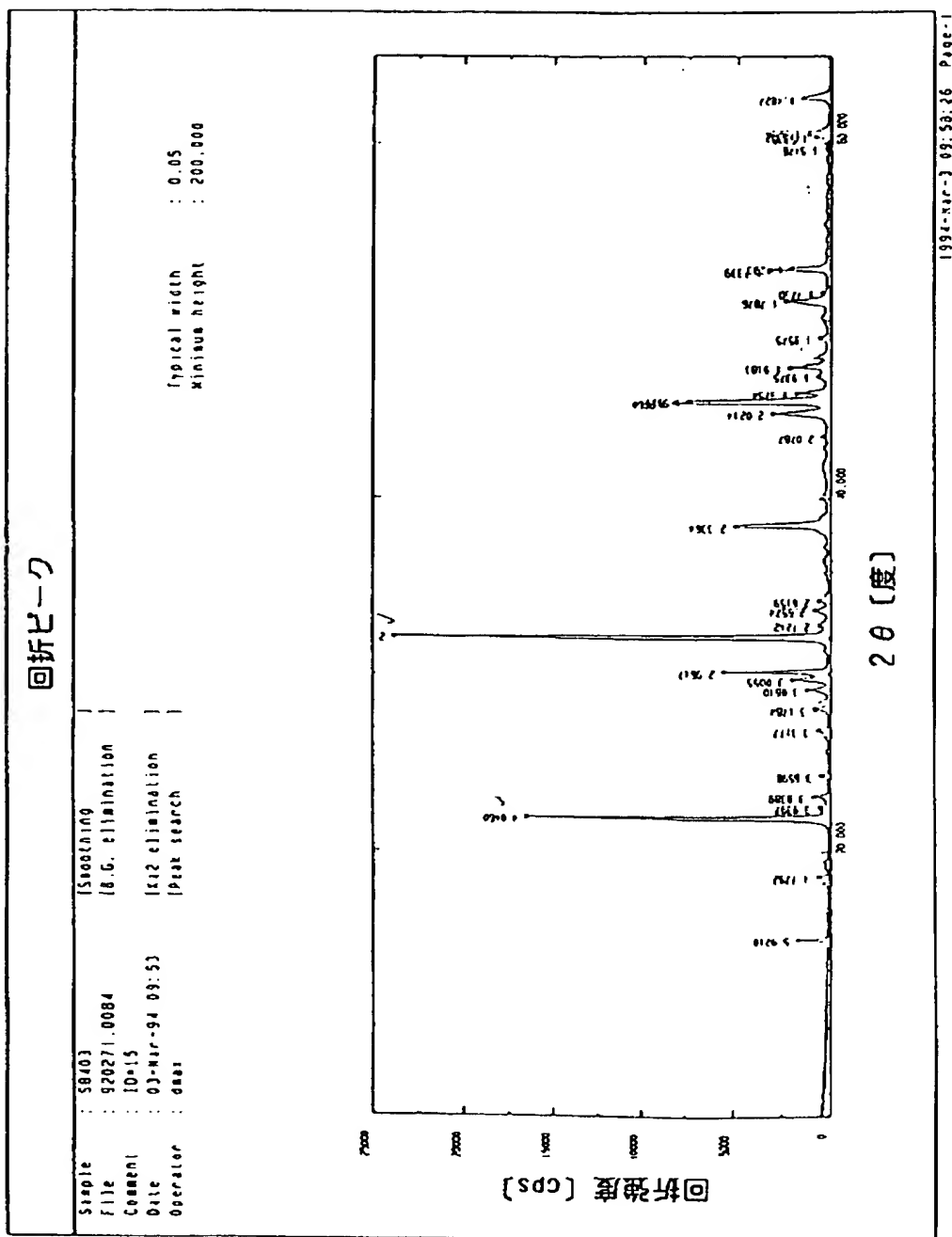


SBB0

【図4】



第二回



技術表示箇所

(72)発明者 ウー ポー チャン
中華人民共和国, フチアン シェン, フチ
ョウ シ, クロウ ク, シヤントウチャオ
123 ハオ

(72)発明者 ワン イェ ピン
中華人民共和国, フチアン シェン, フチ
ョウ シ, クロウ ク, シヤントウチャオ
123 ハオ

(72)発明者 ツォン ウェン ロン
中華人民共和国, フチアン シェン, フチ
ョウ シ, クロウ ク, シヤントウチャオ
123 ハオ

(72)発明者 ユイ リン ホア
中華人民共和国, フチアン シェン, フチ
ョウ シ, クロウ ク, シヤントウチャオ
123 ハオ

(72)発明者 ツォ チュイン
中華人民共和国, ナンチン シ, ナンチン
タシュエ ウリクシイ (番地なし)